

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-250135  
(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl. H01M 8/02  
H01M 4/86  
H01M 8/12

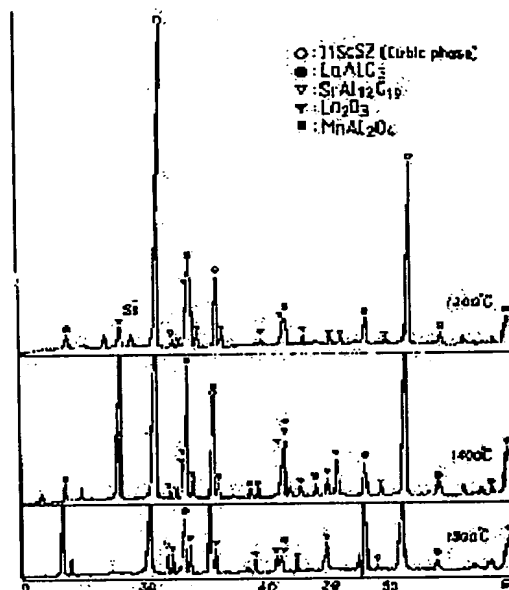
(21)Application number : 07-083197 (71)Applicant : TOHO GAS CO LTD  
(22)Date of filing : 14.03.1995 (72)Inventor : TAMURA MORITOSHI  
MIZUTANI YASUNOBU  
KAWAI MASAYUKI  
NOMURA KAZUHIRO

## (54) SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL, AND MANUFACTURE OF ITS CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the long time durability and reliability of a solid electrolytic fuel cell(SOFC), and reduce the manufacturing cost of a cell by a co-sintering method.

CONSTITUTION: A lanthanum strontium manganate air electrode material is provided integrally with zirconia solid electrolyte material. It is made stabilization-treatment by scandia, and is blended with alumina. Solid solution of a manganese ion in the air electrode material into a grain boundary is restrained by preferential reaction to alumina existing in the grain boundary of the solid electrolytic material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.04.2004  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3573519  
[Date of registration] 09.07.2004  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-08675

EXPRESS MAIL LABEL  
NO.: EV 480 463 178 US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250135

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02			H 0 1 M 8/02	E
				K
4/86			4/86	T
8/12			8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-83197

(22) 出願日 平成7年(1995)3月14日

特許法第30条第1項適用申請有り 1994年12月19日 S  
O F C 研究会発行の「第3回 S O F C 研究発表会講演要  
旨集」に発表

(71) 出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市中区栄町19番18号

(72) 発明者 田村 守淑

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株  
式会社総合技術研究所内

(72) 発明者 水谷 安伸

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株  
式会社総合技術研究所内

(72) 発明者 河合 雅之

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株  
式会社総合技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 上野 登 (外2名)

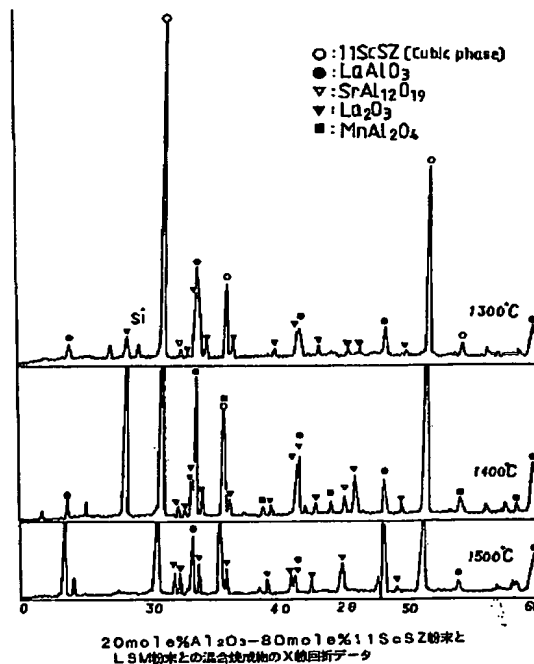
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池及びその電池セルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池 (S O F C) の長期耐  
久性と信頼性の向上を図り、また電池セルの共焼結法に  
よる製造コストの削減を図る。

【構成】 ジルコニア系固体電解質材料に、ランタニ  
ストロンチウムマンガネート系空気極材料が一体的に設け  
られ、前記ジルコニア系固体電解質材料はスカンジウム  
により安定化処理がなされ、かつアルミナが配合されてお  
り、空気極材料中のマンガニオンは固体電解質材料の  
粒界に存在するアルミナとの優先反応により粒界への固  
溶拡散が抑制されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニア系固体電解質材料に、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料が一体的に設けられ、前記ジルコニア系固体電解質材料はスカンジウムにより安定化処理がなされると共にアルミナが配合され、空気極材料中のマンガニオンがその固体電解質材料中の粒界に存在するアルミナと優先的に反応し、マンガニオンの固体電解質材料への固溶拡散が抑制されることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 アルミナが配合されたスカンジウム安定化ジルコニア系材料による固体電解質板の片側面にNiサーメット材料のような燃料極材料を塗布すると共に、前記固体電解質板の反対側面には、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料を塗布し、該空気極材料と前記燃料極材料とを共通の焼成温度により前記固体電解質板の表面に共焼結するようにしたことを特徴とする固体電解質型燃料電池セルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池（以下、「SOFC」と略称する。）に関し、さらに詳しくは、固体電解質と空気極との界面における反応生成物の抑制により電池性能を改善したSOFC及びその燃料電池セルの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種の燃料電池において、固体電解質型燃料電池（SOFC）が、種類の異なるリン酸型燃料電池や熔融炭酸塩型燃料電池に比べて発電効率が高く、また高温廃熱を利用してガスタービン発電等と組合せることにより、公害問題の生じない環境性の高いオンサイト用コージェネレーションシステムへの適用などが期待されている。

【0003】ところで、このSOFCの固体電解質材料としては、従来電気特性（特に導電率特性）に優れ、かつ作動温度（約1150℃）での結晶構造の安定が図れるものとしてイットリア安定化ジルコニア材料（以下、「YSZ材料」と略称する。）が用いられてきた。

【0004】そして、このYSZ材料による固体電解質板の片側面にNiサーメット材料による燃料極を設け、固体電解質板の反対側面にはランタンストロンチウムマンガネート（ $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ ）材料による空気極を設けた単一電池セルを構成したものが一般的に知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような電池セル構造のSOFCによれば、空気極材料である $\text{LaSrMnO}_3$ がYSZ固体電解質材料である $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ と長時間の高温雰囲気において反応し、その界面において $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成する。そして、この $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は絶縁性を有するため、電極と電解質と

の界面に生成されると、電池性能に大きく影響を及ぼし、長期的に電池の信頼性が低下する原因となっていた。

【0006】また、上述した構成の電池セルによれば、固体電解質板や燃料極の焼成温度は1400～1500℃であるのに対して、空気極の焼成温度はその空気極材料の固体電解質材料への拡散を回避するため1150℃前後としており、電気的な密着性や製造工程の簡素化のためには固体電解質板に燃料極材料と空気材料とをそれぞれスラリーコーティングにより塗布し、一度に焼成する共焼結が望ましいにもかかわらず、現在は電解質の焼成、電極の電解質への焼き付けは別工程で行われざるを得なかった。

【0007】本発明は、このような問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、長時間安定して電池性能を維持できて電池としての信頼性の高いSOFCを提供することにある。また、本発明の別の目的は、固体電解質と電極との共焼結法による電池セルの製造の実現により製造コストの低廉化をも達成せんとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するため本発明の固体電解質型燃料電池（SOFC）は、ジルコニア系固体電解質材料に、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料が一体的に設けられ、前記ジルコニア系固体電解質材料はスカンジウムにより安定化処理がなされると共にアルミナが配合され、空気極材料中のマンガニオンがその固体電解質材料中の粒界に存在するアルミナと優先的に反応し、マンガニオンの固体電解質材料への固溶拡散が抑制されることを要旨とするものである。

【0009】また本発明の二つ目は、アルミナが配合されたスカンジウム安定化ジルコニア系材料による固体電解質板の片側面にNiサーメット材料のような燃料極材料を塗布すると共に、前記固体電解質板の反対側面には、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料を塗布し、該空気極材料と前記燃料極材料とを共通の焼成温度により、前記固体電解質板の表面に共焼結することによりSOFCの燃料電池セルを製造することを要旨とするものである。

## 【0010】

【実施例】初めに、実験方法について説明し、次に実験結果並びに考察について説明する。

（実験方法）本発明の固体電解質材料であるスカンジウム安定化ジルコニアScSZ原料粉末は、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 原子レベルで均一に混合することを目的として、ゾルゲル法（蟻酸法）により調製した。はじめに、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ （99.9%、三津和化学）を加熱した濃硝酸に溶解させ、蒸留水で希釈したのち $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （99%、三津和化学）を加えた。この溶液に蟻酸とポリエチ

レングリコールを加え、攪拌しながら加熱固化して前駆体を得た。つぎに、得られた前駆体を800℃で12時間仮焼し、ScSZ原料粉末とした。

【0011】また、空気極材料であるランタンストロンチウムマンガネート ( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ) (以下、「LSM」と略称する。)の原料は、 $\text{La}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (特級、キシダ化学)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (特級、キシダ化学)、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (特級、キシダ化学)、 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (特級、キシダ化学)を用いた。

【0012】そしてこれらと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(99.99%、大明化学)とを所定の混合比に混ぜ合わせた後、ビーカー中にてバーナで $\text{NO}_x$ がでなくなるまで加熱し、その後成形して500℃で12時間仮焼、粉碎成形した後950℃で12時間焼成した。比較に用いた従来の固体電解質材料である8mole%YSZ原料粉末は東ソー製のTZ-8Yを用いた。

【0013】またX線解析用の試料については、本発明品の場合11mole%ScSZ原料粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末、およびLSM粉末をそれぞれ所定量を計り取り、エチルアルコールで24時間ボールミルで湿式混合し乾燥した後、混合粉末を1000Kg/cm<sup>2</sup>で一軸成形した。つぎに成形体を1300~1500℃で5時間焼成して試料を得た。X線回折はPHILIPS製PW1792型を用い、CuK $\alpha$ 線で測定した。内部標準としてはSi粉末を用いた。

【0014】また比較試料としての8mole%YSZ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合せず)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合8mole%YSZ、11mole%ScSZ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合せず)についても同様の調整方法によりLSM粉末を配合してX線解析用の試料を作成した。ただ焼成温度については1000~1500℃の範囲で若干の条件の違いがあるので、後述の実験結果(データ)を参照願いたい。

【0015】一方、EPMA用のScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合材料は、ドクターブレード法によるグリーンシートを1700℃15時間焼成して試料を得た。LSM粉末をポリエチレングリコールで溶かし、ScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 板に塗布して1150~1350℃の雰囲気中で5時間焼き付けた。EPMAは島津製作所製EPMA1400を用いて測定した。

【0016】(実験結果および考察)図1に20mole% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -80mole%11ScSZ(以下、「11ScSZ20A」と略称する。)にLSM粉末を混合し焼成した試料のX線回折結果を示した。11ScSZ20A粉末とLSM粉末との混合比率は、同量(50:50)とする。焼成温度は、1300℃、1400℃、1500℃の3条件としている。また図2には、従来の8YSZ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合なし)にLSM粉末を混合し焼成した試料のX線回折結果を示した。8YSZ粉末とLSM粉末との混合比率は、やはり同量(50:50)とする。

ただ焼成温度は、1000℃、1200℃、1400℃の3条件としている。

【0017】この図1と図2の比較によれば、8YSZ粉末とLSM粉末との混合焼成物では1200℃以上で反応物である $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を生成しており、1400℃でも $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が認められる。これに対して11ScSZ20A粉末とLSM粉末との混合焼成物では、1300℃以上で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成物は認められない。

10 【0018】このことから、11ScSZ20A粉末とLSM粉末との混合焼成物の方が8YSZ粉末とLSM粉末との混合焼成物よりもLSM中のMnイオン( $\text{Mn}^{++}$ )の固体電解質材料中への拡散が遅いことが想起される。そして固体電解質材料として11ScSZ20Aを用いば、従来の8YSZを用いた場合よりも高い焼成温度(1300℃以上)で焼成しても電池特性を損なうような $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が認められず、かかる高い焼成温度での焼成が可能であると言える。

20 【0019】図3は、さらに8YSZ粉末に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を配合したものとLSM粉末との混合焼成物、すなわち、20mole% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -80mole%8YSZ(以下、「8YSZ20A」と略称する。)にLSM粉末を混合し焼成した試料のX線回折結果を示した。8YSZ20A粉末とLSM粉末との混合比率は同量(50:50)とする。焼成温度は1300℃、1400℃、1500℃の3条件としている。

【0020】この図3に示した試料、すなわち、8YSZ20A粉末とLSM粉末との混合焼成物でもアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を配合しない試料(図2参照)と同様、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が認められた。したがって8YSZ固体電解質材料にアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を配合することにより $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成を抑制するという効果はほとんど認められない。

【0021】図4は、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ を配合しない11ScSZ粉末とLSM粉末との混合焼成物、すなわち、11ScSZ粉末にLSM粉末を混合し焼成した試料のX線回折結果を示している。11ScSZ粉末とLSM粉末との混合比率は、やはり同量(50:50)としている。焼成温度は、図1に示した本発明品の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合したものとの比較のため同一の温度、すなわち1300℃を採用している。

【0022】この図1と図4との比較から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を配合しない11ScSZの方には $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成しているのに対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を配合した11ScSZ20Aの方は生じなかった。LSMと $\text{Al}_2\text{O}_3$ の回折パターンが見られなかったことから、それらが反応したため $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成しなかったのだと考えられる。

【0023】図5は、空気極と11ScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合材料の界面のMn元素の存在を示したEPMAの解析結果(電顕写真)を示したものである。固体電解質材

料中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の配合比率は、前述の試料と同様、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20 mol%に対して11ScSZ 80 mol%としている。また焼成温度は、1150℃、1250℃、1350℃の3段階を採用している。この結果、1150℃、1250℃ではほとんどMnが電解質内部には拡散していないが、1350℃では拡散していることがわかる。

【0024】また図6は、同様の試料を1350℃で焼成した場合に、界面付近を拡大してMn、Al、La元素の存在をEPMAを使って示している。Laはほとんど電解質に拡散していないのに対し、Mnは電解質内部まで拡散していた。YSZとLSMの反応と同様、ScSZの場合にも $\text{Mn}^{3+}$ が電解質に拡散し、界面に残存した $\text{La}^{3+}$ が $\text{ZrO}_2$ と反応し $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成するものと考えられる。

【0025】図からわかるようにMnの分布とAlの分布が一致しており、Mnが電解質に拡散してAlと反応している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{ZrO}_2$ にほとんど固溶しないためScSZの粒界に存在するが、Mnの分布からScSZにはMnはほとんど分布せず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の分布に一致していることはMnの拡散が粒界を通して生じるものと考えられる。

【0026】以上各種の実験結果を説明したが、これらを要約すると、固体電解質 $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (YSZ) 材料と $\text{LaSrMnO}_3$  (LSM) 空気極材料との反応メカニズムは、次のように考えられる。すなわち、第一にLSM空気極材料のMnイオンがYSZ固体電解質の $\text{ZrO}_2$ に固溶しLSM空気極材料成分が分解する。次に残ったLaイオンが $\text{ZrO}_2$ と反応し $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成する。したがって、 $\text{ZrO}_2$ にMnイオンが固溶しやすく、Laイオンと反応しやすいものほど反応生成物である $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生じやすいものと言える。

【0027】これに対して、空気極材料 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ とScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体電解質との反応は、SOFC電解質材料として従来よく用いられている8YSZ固体電解質に比べ反応性が低い。これは固体電解質材料の $\text{ZrO}_2$ に $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加した複合材料では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が $\text{ZrO}_2$ にほとんど固溶しないため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は固体電解質 $\text{ZrO}_2$ の粒界にそのまま存在する。

【0028】そして、空気極材料であるLSMは $\text{ZrO}_2$ より $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応しやすく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加複合材料では $\text{Al}_2\text{O}_3$ との反応物が生じる。したがって、空気極材料中のMnイオン( $\text{Mn}^{3+}$ )はScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ の固体電解質材料中へ拡散するが、そのMnイオンの拡散はYSZ固体電解質の場合よりも遅く、しかも拡散してもそれは電解質の粒界に沿って $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応しつつ拡散するものであって、MnイオンがScSZ固体電解質の粒内に固溶拡散することはない。

【0029】そしてこのことから次のようなことが言え

る。すなわち、固体電解質材料中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ は元来絶縁体であるが、それはもっぱら粒界に存在するため空気極材料との反応物が生じて、その反応生成物は固体電解質材料の粒界に存在するだけで粒内にまで存在し得ず、電池自体の性能は変化しない。したがって、固体電解質材料としてアルミナ配合のスカンジウム安定化ジルコニア材料(ScSZ材料)を採用し、これに空気極材料としてランタンストロンチウムマンガネート材料( $\text{LaSrMnO}_3$ )を採用することにより、長期間高温度雰囲気

にさらされた使用によっても燃料電池としての長期耐久性、信頼性の向上が期待されるものである。

【0030】また空気極材料の焼成温度も、従来はYSZ固体電解質材料への空気極材料の拡散反応による $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成を懸念して1150℃前後の低い温度とせざるを得なかったが、本発明のように空気極材料がScSZ固体電解質材料の粒界に存在するアルミナと反応するのみで粒内には拡散しにくいことを考慮すれば、1300℃以上の高温度での焼成も可能である。したがって、固体電解質板と空気極材料並びに一般的に用いられるNiサーメットのような燃料極材料とを共焼結により一度に焼成することが実現されるものである。

【0031】

【発明の効果】以上各種の実験結果からも明らかなように、本発明に係る固体電解質型燃料電池(SOFC)によれば、固体電解質材料として従来から一般的に知られているイットリア安定化ジルコニア(YSZ)電解質材料に代えてアルミナ配合のスカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)材料を用い、このScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体電解質材料にランタンストロンチウムマンガネート(LSM)の空気極材料が設けられているものであるから、従来のように長期間の高温度雰囲気での使用によっても空気極材料はもっぱらその固体電解質材料中の粒界に存在するアルミナと反応するのみで、その反応生成物が粒内には生成されないため、燃料電池としての長期耐久性並びに信頼性は極しく向上するものである。また固体電解質板と空気極材料及び燃料極材料を共焼結により一度に焼成できることは、製造工程の簡略化、製造コストの低廉化にも寄与するものであり、その産業上の有益性は極めて大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体電解質材料であるアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )配合の11ScSZ原料粉末とLSM粉末の混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図2】従来の固体電解質材料8YSZ原料粉末とLSM粉末の混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

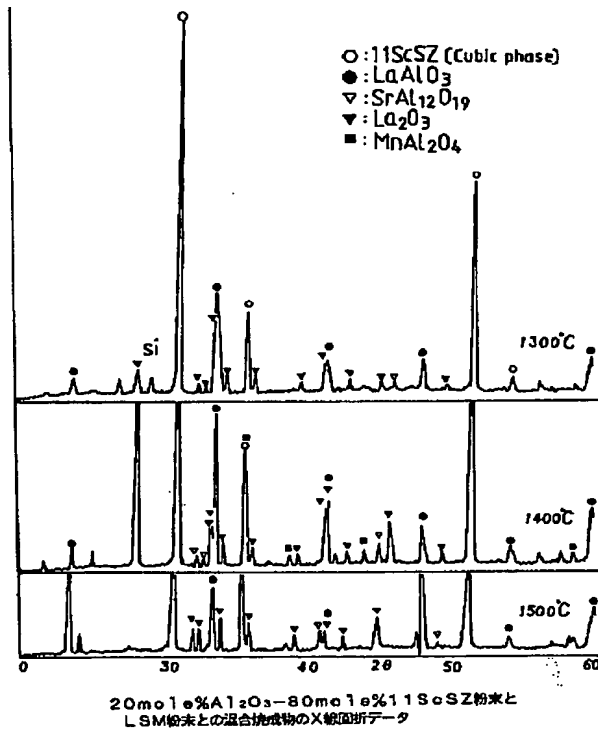
【図3】従来の固体電解質材料8YSZにアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を配合したものとLSM粉末との混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図4】アルミナを配合しない11ScSZ原料粉末と

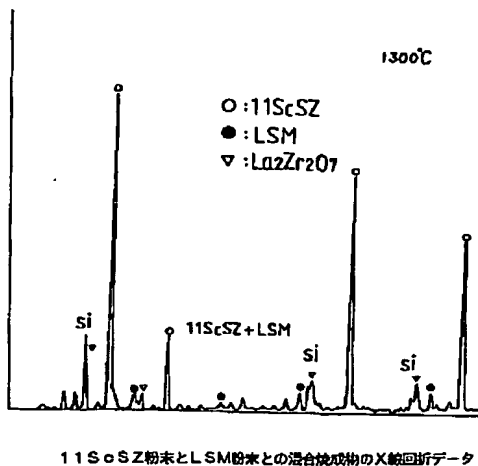
LSM粉末との混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図5】本発明の固体電解質材料 $\text{Al}_2\text{O}_3-11\text{ScSZ}$ とLSM空気極材料との界面におけるMnの拡散状態を説明するために示したEPMA電子顕微鏡写真であ \*

【図1】



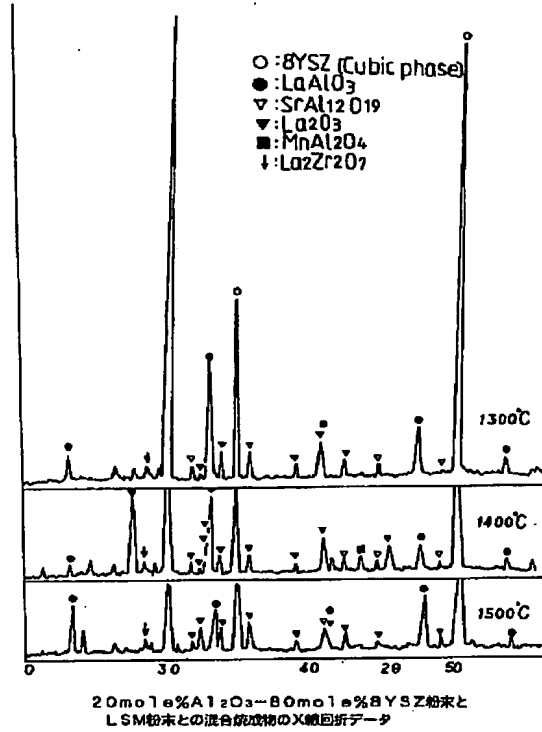
【図4】



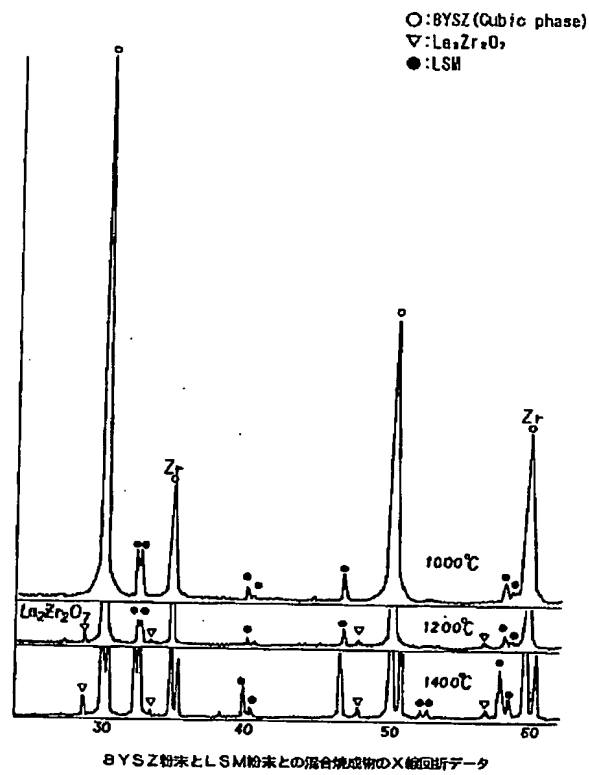
\*る。

【図6】本発明の固体電解質材料 $\text{Al}_2\text{O}_3-11\text{ScSZ}$ とLSM空気極材料との界面におけるAl、Mn、Laの拡散結合状態を説明するために示したEPMA電子顕微鏡写真である。

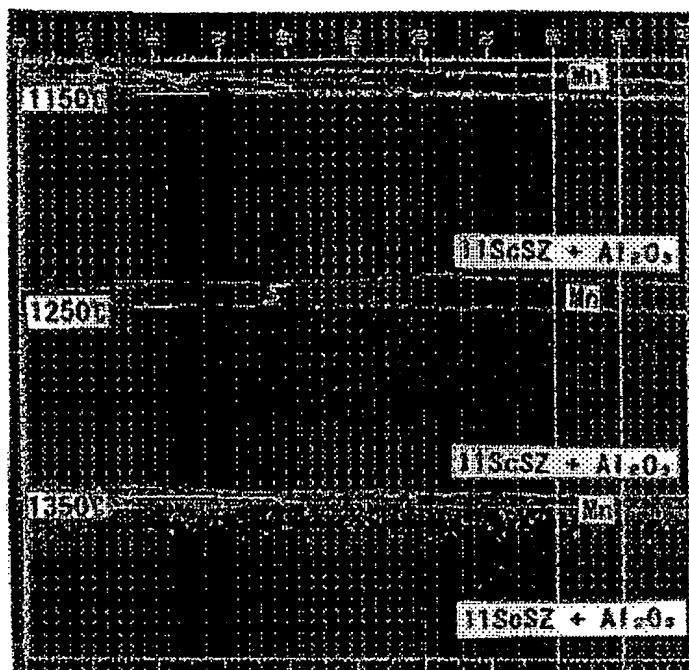
【図3】



【図2】



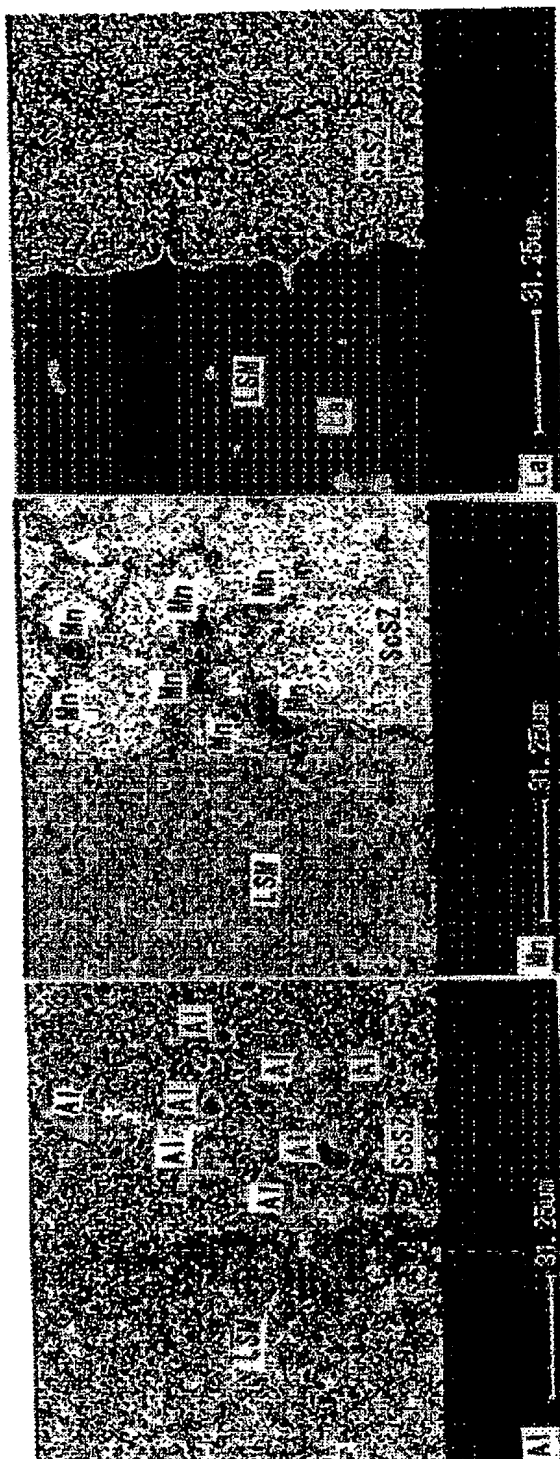
【図5】



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11ScSZ固体電解質とLSM空気極の界面における  
Mnの拡散状態を示した電子顕微鏡写真



【図6】



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11ScSZ固体電解質とLSM空気極の界面における  
Al, Mn, Laの拡散状態を示した電子顕微鏡写真 (1350°C)

フロントページの続き

(72)発明者 野村 和宏  
愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株  
式会社総合技術研究所内